

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**  
**Facultad de Ciencias Exactas**

---

**Trabajo final de la Licenciatura en Química**

---

**Síntesis y propiedades de copolímeros fumáricos  
como modificadores de flujo de petróleo**

---



**UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA**



**Vladimir Coussirat**

**Directora: Dra. M. Susana Cortizo**

**Codirector: Dr. Pablo J. Peruzzo**

**2018**

## Agradecimientos

A todo el grupo Macromoléculas, quienes me apoyaron y asistieron académica, técnica y personalmente durante el año más difícil de mi vida. En especial a Susana, Tama y Pablo, quienes me enseñaron que “ni un si ni un no” es un resultado positivo, que “¿Lavaste todo? ¿Te quedaste dormido?” no son preguntas molestas y que todo vale “cincuenta mil euros”. Son lo mejor que te puede pasar como directora, jefa y codirector, muchas gracias por aguantarme y formarme.

A los químicos.

Y gente de otras carreras, que si bien su elección fue cuestionable, son excelentes personas.

A los pibes de la pensión. Gracias por alejar mi soledad con su risa amiga (y los vinos, asados y trucos).

A 56. Desde el ingreso hasta siempre, ustedes saben.

A los Keegan, tipos de fierro de la panadería San Patricio (que hace los mejores bizcochos de grasa de la ciudad)

A la gente del Desierto. La distancia y el tiempo son sólo números.

A mis viejos, sin ellos esto no hubiera sucedido (literalmente, ya que no hubiese nacido de no ser por ellos).

Al resto de mi familia: ¡Los amo, pero los viejos pusieron la financiación y la logística!

Al comerciante de material solido particulado suspendido en el aire (y próximamente doctor en tazas) Ramiro J. Moreira Toja. La vida me dio dos hermanos, la muerte me sacó uno; la fortuna y la amistad me dieron un tercero.

Seguro me olvido de alguien, ya conocen mi memoria. No se enojen, después tomamos unos mates.

Finalmente, a Carl Sagan e Isaac Asimov, quienes me convencieron a temprana edad de que la ciencia es el camino hacia la paz.

<b>1 - INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>2</b>
<b>2 - OBJETIVOS.....</b>	<b>6</b>
2.1 - OBJETIVO GENERAL .....	7
2.2 - OBJETIVOS PARTICULARES.....	7
<b>3 - MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>8</b>
3.1 - REACTIVOS .....	9
3.2 - EQUIPOS .....	10
3.3 - SÍNTESIS DE FUMARATO DE DI(2-OCTILO).....	11
3.4 - SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DOF-co-BzV .....	12
3.4.1 - SÍNTESIS, AISLAMIENTO Y PURIFICACIÓN .....	12
3.4.1.a - Síntesis .....	12
3.4.1.b - Aislamiento .....	13
3.4.1.c - Purificación .....	13
3.4.2 - CARACTERIZACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS OBTENIDOS .....	14
3.4.2.a - Cromatografía líquida de alta resolución de permeación en gel (HPLC – Modo GPC) .....	14
3.4.2.b - Espectroscopia IR con transformada de Fourier (FTIR).....	14
3.4.2.c - Resonancia magnética nuclear ( <sup>1</sup> H-NMR).....	14
3.4.2.d - Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	15
3.5 - DESEMPEÑO DE COPOLÍMEROS SELECCIONADOS COMO PPD .....	15
3.5.1 - CROMATOGRAFÍA GASEOSA (GC) DEL PETRÓLEO CRUDO Y LA PARAFINA.....	15
3.5.2 - PETRÓLEO PARAFINADO MODELO.....	15
3.5.3 - CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) .....	16
3.5.4 - AGREGADO DE DOF-co-BzV A PPM .....	16
3.5.5 - REOMETRÍA .....	17
<b>4 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>18</b>
4.1 - SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS DOF-co-BzV .....	19
4.1.1 - COPOLÍMEROS OBTENIDOS .....	19
4.1.2 - FTIR .....	20
4.1.3 - HPLC – MODO GPC .....	21
4.1.4 - <sup>1</sup> H-NMR .....	22
4.1.5 - CÁLCULO DE LA PROPORCIÓN DE CADA COMONÓMERO EN EL COPOLÍMERO. ....	22
4.1.6 - CALCULO DE LA RELACIÓN DE REACTIVIDAD DE DOF Y BzV.....	25
4.1.7 - DSC.....	27
4.2 - DESEMPEÑO DE COPOLÍMEROS SELECCIONADOS COMO PPD .....	28
4.2.1.a – GC.....	28
4.2.1.b - DSC.....	29
4.2.2 - REOMETRÍA .....	30
4.2.2.a - Efecto de la temperatura en la viscosidad.....	30
4.2.2.b - Efecto del peso molecular del copolímero sobre la viscosidad .....	32
<b>5 - CONCLUSIONES .....</b>	<b>34</b>
<b>6 - REFERENCIAS.....</b>	<b>36</b>

# ***1 - Introducción***

Entre las muchas y diversas propiedades del petróleo crudo, el punto de fluidez o *pour point* (PP) es una de las más importantes ya que determina cuan complejo será el bombeo del mismo desde el pozo, su transporte dentro de una refinería, su almacenamiento, etc.

El PP se define como la temperatura más baja en la que el petróleo puede volcarse o fluir sin la aplicación de una fuerza externa. Cuando la temperatura es menor, el petróleo no puede moverse a través de una tubería ni almacenarse <sup>1</sup>.

El comportamiento del PP con la temperatura se vuelve un dato crucial cuando la temperatura ambiental disminuye demasiado <sup>2</sup> ya que puede paralizar totalmente la producción de un pozo, como sucedió en los inviernos de 1980 y 1981 en Estados Unidos <sup>3</sup> y causar daños severos a la planta debido, principalmente, a esfuerzos viscosos sobre las paredes de las tuberías y sobreexigencia de las bombas utilizadas para mover el petróleo <sup>4</sup>.

El petróleo es una mezcla compleja de alcanos con cadenas lineales y/o ramificadas, cicloalcanos, compuestos aromáticos, ceras y resinas, pudiendo encontrarse trazas de metales y compuestos azufrados y nitrogenados. La presencia de ceras aumenta la viscosidad del petróleo y ésta a su vez el PP, ya que existe una relación directa entre ambos <sup>5</sup>.

Las ceras presentes en el petróleo suelen dividirse en dos grandes categorías <sup>6</sup>:

- Parafinas: Consisten en hidrocarburos saturados lineales que contienen de 18 a 36 carbonos.
- Ceras microcristalinas: Compuestas por hidrocarburos cíclicos y ramificados que contienen de 30 a 60 carbonos.

Las parafinas presentan un efecto muy importante sobre el PP, ya que los cristales que forman se separan del petróleo crudo a bajas temperaturas y forman redes cristalinas con estructura de jaula, que atrapan pequeñas porciones de petróleo y evitan que fluya libremente <sup>7</sup>.

Debido a la complejidad de la matriz en la que se encuentran, han surgido varios enfoques para prevenir su deposición, divididos en dos grandes grupos:

- Físicos: Calentamiento de las tuberías  
Aislamiento de las tuberías  
Flujos de petróleo crudo elevados  
Recubrimientos especiales anti-adherentes para las tuberías
- Químicos: Inhibidores de deposición de parafinas  
Removedores y dispersantes  
Mejoradores de flujo de petróleo

Resulta evidente que los métodos físicos presentarán mayor complejidad a la hora de su implementación así como también un mayor costo e inclusive la total falta de aplicabilidad. Por ejemplo, calentar cientos de kilómetros de tubería en Alaska sería particularmente complejo y caro.

En contraste, los métodos químicos son sencillos de implementar y considerablemente más baratos, pero presentan la desventaja de que las sustancias a utilizar dependerán en gran medida de las propiedades puntuales del petróleo a tratar y de una gran cantidad de ensayos de laboratorio y ajustes por prueba y error, que conducen a un gran costo inicial y un gasto de tiempo imposible de evitar <sup>8</sup>.

Dentro de los mejoradores de flujo de petróleo se encuentran los depresores de punto de fluidez o *pour point depressants* (PPDs) que actúan modificando la cristalinidad de las ceras; el tamaño y forma de los cristales, e inhibiendo la formación de una red cristalina extensa <sup>9</sup>. Para obtener estos efectos, es necesario generar un compuesto que posea cadenas alifáticas extensas, que se insertan en los cristales paraafínicos, y que además posea una región polar que quede en la superficie de la parafina y reduzca el tamaño del cristal <sup>10</sup>.

Por lo expuesto anteriormente, la mayoría de los PPDs son compuestos orgánicos, de naturaleza polimérica, entre los que se encuentran los homo y copolímeros de  $\alpha$ -olefinas, copolímeros etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de estireno-anhídrido maleico y acetato de vinilo-éster fumárico <sup>11-15</sup>.

En este sentido, los polímeros y copolímeros obtenidos a partir de esteres del ácido fumárico no han sido ampliamente estudiados para esta aplicación. Este tipo de polímeros presentan propiedades muy similares a

las de los ésteres acrílicos y metacrílicos <sup>16-18</sup>, siendo éstos últimos muy utilizados como PPDs en la industria petrolera desde hace más de 50 años <sup>19</sup>. En adición, la incorporación de un sustituyente aromático en el copolímero propuesto para el presente trabajo final (debido al benzoato de vinilo) se espera que logre una afinidad adicional hacia los compuestos aromáticos presentes en el petróleo. Adicionalmente, el copolímero planteado utiliza un monómero novedoso, sintetizado por primera vez en el grupo Macromoléculas y cuya copolimerización con benzoato de vinilo, según la bibliografía consultada, no ha sido realizada anteriormente.

Si bien Argentina es un país con una producción de petróleo moderada con 510560 bbl/día frente a una media para los 50 mayores productores de 605000 bbl/día <sup>20</sup>, posee reservas probadas de petróleo y petróleos no convencionales <sup>21</sup>. Además, varios países con los que Argentina tiene gran interacción comercial se encuentran entre los mayores productores de petróleo del mundo (Estados Unidos, China y Brasil, por nombrar algunos. Véase **Tabla 1**) y por lo tanto el desarrollo de PPDs que puedan ser fabricados en el país y con materia prima local (el anhídrido maleico, precursor de uno de los monómeros se obtiene de la industria petrolera nacional, mientras que los monómeros meta/acrílicos son sólo obtenidos por importación) no solo poseen inmediata aplicación nacional sino que también presentan posibilidades de comercialización en el exterior.

**Tabla 1.** Países productores y contenido de ceras en sus petróleos.

<b>País</b>	<b>Puesto</b>	<b>Contenido de cera (%P/P)</b>	<b>Referencia</b>
Rusia	1	9,4 - 12,2	<sup>22</sup>
Arabia Saudita	2	1,7 - 12,7	<sup>23</sup>
E.E.U.U	3	1,5 - 7,8	<sup>23</sup>
China	6	9,2 - 32,5	<sup>23</sup>
Brasil	10	6,5	<sup>24</sup>
Venezuela	11	4,1	<sup>22</sup>
México	12	3,9	<sup>23</sup>

## ***2 - Objetivos***



En base a lo expuesto en la introducción, se plantearon los siguientes objetivos para el presente trabajo.

## **2.1 - Objetivo general**

Sintetizar una serie de nuevos copolímeros a partir de los monómeros fumarato de di(2-octilo) y benzoato de vinilo.

## **2.2 - Objetivos particulares**

1. Sintetizar, caracterizar e identificar una serie de copolímeros estadísticos a partir de fumarato de di(2-octilo) y benzoato de vinilo de variada composición.
2. Estudiar el comportamiento de copolimerización del sistema fumarato de di(2-octilo)-co-benzoato de vinilo a través de la evaluación de las relaciones de reactividad.
3. Ensayar su compatibilidad con una muestra de petróleo parafinado modelo.
4. Evaluar su desempeño como modificador del punto de flujo de un petróleo parafinado modelo.

## ***3 - Materiales y métodos***

### 3.1 - Reactivos

**Octan-2-ol, Sigma-Aldrich, 97% (2-octanol)**

**Ácido (E)-Butenodioico, Maleic S.A. (Ácido fumárico)**

Recristalizado desde HCl 1 M.

**Ácido sulfúrico 95-97%, Merck**

**Benzoato de vinilo, Sigma-Aldrich, ≥99% (BzV)**

Se le eliminó el inhibidor filtrándolo en una columna de alúmina básica. Guardado en frasco color caramelo a -18 °C hasta su uso.

**2,2'-Azobis(2-metilpropionitrilo), Merck (AIBN)**

Purificado por recristalización en metanol a 40 °C y posterior secado en vacío hasta peso constante, siguiendo la técnica descrita en <sup>25</sup>. Guardado en frasco color caramelo a -18 °C hasta su uso.

**Tolueno, Cicarelli, 99,5%**

La cantidad empleada en la síntesis de fumarato de di(2-octilo) fue secada antes de su utilización con CaCl<sub>2</sub> durante 24 h.

**Petróleo crudo**

Se empleó un petróleo crudo proveniente de la Cuenca Neuquén.

**Parafina**

P.f.: 56-58 °C.

**Metanol Absoluto, Cicarelli, Pro-análisis A.C.S.**

**Cloroformo, Cicarelli, Pro-análisis**

**Alúmina básica, Merck**

70-230 mesh ASTM.

## **3.2 - Equipos**

### **Centrifugadora**

Phywe N°1203.

### **Balanza analítica**

Mettler H20T.

### **Cromatógrafo líquido de alta resolución de permeación por gel (HPLC – Modo GPC)**

Consta de una bomba Pharmacia modelo LKB LKB-2249, inyector tipo Reodyne® y una serie de cuatro columnas Waters  $\mu$ -Styragel® en el rango de tamaño de poro de  $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3$  y  $10^2$  Å que cubren un rango de pesos moleculares de  $10^6$ - $10^3$  g/mol. El sistema de detección es dual, con un detector UV-Visible Shimadzu modelo SPD-10A de longitud de onda variable y otro IR Wilkins modelo Miran 1A-CVF.

### **Cromatógrafo de gases (GC)**

HP5890 equipado con un detector de ionización de llama y una columna HP-5 de 60 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m.

### **Espectrómetro de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ -NMR)**

Consta de un imán Bruker UltraShield de 14,1 T con un sistema de shims BOSS II, sonda multinuclear Bruker SmartProbe BBFO (5 mm) y un sistema de adquisición y control Bruker Avance III. Frecuencia de resonancia del  $^1\text{H}$  de 600,13 MHz.

### **Reómetro**

HAAKE RV-2 Rotovisco®. Sistema de medición NV y se utilizaron los cabezales MK-50 y MK-500.

### **Calorímetro diferencial de barrido (DSC)**

TA Instruments modelo Discovery DSC.

### **Espectrofotómetro IR con transformada de Fourier (FTIR)**

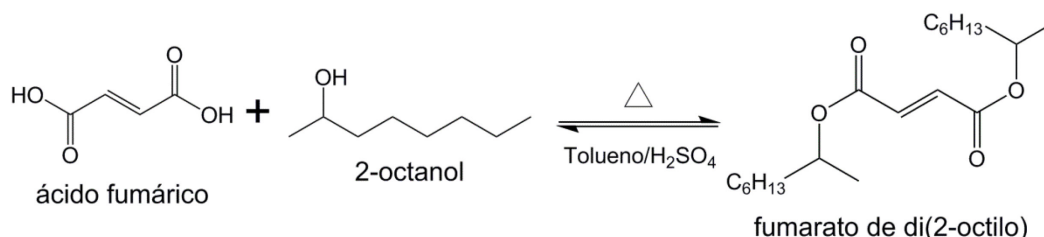
Shimadzu modelo IRAffinity-1.

### **Refractómetro de Abbe**

Carl Zeiss (110798), medida realizada a 20 °C.

### 3.3 - Síntesis de fumarato de di(2-octilo)

El fumarato de di(2-octilo) (a partir de ahora DOF) fue sintetizado mediante una reacción de esterificación de Fischer partiendo de ácido fumárico y 2-octanol, usando una adaptación de la síntesis de fumarato de di-isopropilo reportada previamente <sup>26</sup>. En la **Figura 1** se muestra un esquema de dicha reacción.



**Figura 1.** Esquema general de la reacción de obtención de DOF.

En un balón de 1 L se colocaron 57,00 g de ácido fumárico (0,491 moles), 210,0 mL de 2-octanol (1,97 moles), 225,0 mL de tolueno y 14,0 mL de ácido sulfúrico. Se adosó a la boca del balón un refrigerante y se llevó a reflujo con agitación mecánica durante 22 h con una temperatura en el baño de 110 °C. Transcurrido el tiempo de reacción, se retiró el balón del baño calefactor y, una vez alcanzada la temperatura ambiente, se extrajeron el ácido sulfúrico y el ácido fumárico sin reaccionar con lavados con agua y luego con una solución saturada de bicarbonato de sodio y finalmente agua hasta neutralidad. Se realizaron extracciones hasta que no se observó variación de pH en la fase acuosa. Finalmente, se efectuó un lavado de la fase orgánica con agua destilada para eliminar los restos de sales. La fase orgánica se traspasó a un balón al cual se le adosó un equipo de destilación fraccionada para eliminar el azeótropo agua-tolueno, el alcohol que no reaccionó y el tolueno, colectándose un volumen total de 130,0 mL. Finalmente, se destiló el DOF a presión reducida a  $P = 10$  mmHg y una temperatura de baño de 80 °C, colectándose 170,0 mL del producto, con un rendimiento del 70,5%.

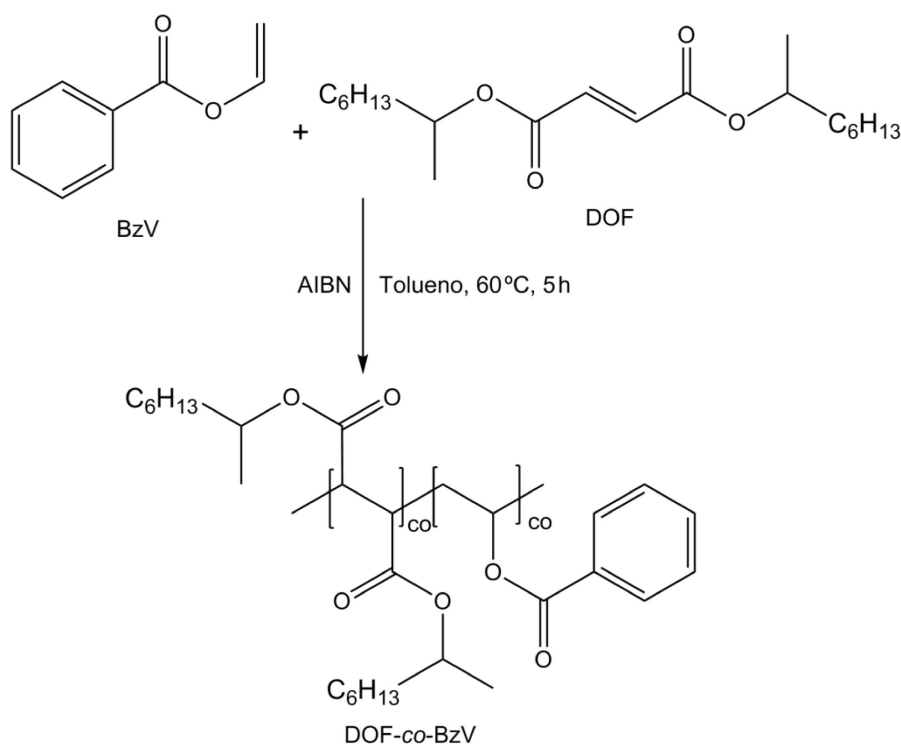
Se realizó una medida de índice de refracción, obteniéndose un  $n_d^{20^\circ\text{C}} = 1,4482$  para el compuesto obtenido, comparado con un  $n_d^{20^\circ\text{C}} = 1,4506$  de literatura <sup>27</sup>.

### 3.4 - Síntesis y caracterización de DOF-co-BzV

#### 3.4.1 - Síntesis, aislamiento y purificación

##### 3.4.1.a - Síntesis

En la **Figura 2** se presenta el esquema de la reacción de copolimerización llevada a cabo en este trabajo. Para esto, en un erlenmeyer de 25 mL se colocaron AIBN, DOF, BzV y tolueno. Se tapó con un septum y se aseguró el mismo con un precinto. Se puso el erlenmeyer en un baño de hielo/agua, protegiéndolo de la luz y se burbujó la mezcla de reacción con nitrógeno durante 30 min. Para dar comienzo a la reacción, se colocó el erlenmeyer en un baño termostatzado a 60 °C durante 5 h.



**Figura 2.** Esquema de la reacción de copolimerización.

Siguiendo el procedimiento mencionado se prepararon los respectivos homopolímeros (PDOF y PBzV) y una serie de copolímeros de distintas composiciones iniciales de comonómeros según se detalla en la **Tabla 2**, donde  $f_{\text{DOF}}$  es la composición molar de DOF en la mezcla inicial de reacción.

**Tabla 2.** Cantidades empleadas de iniciador, comonómeros y solvente.

Copolímero	f <sub>DOF</sub>	DOF (mL)	BzV (mL)	AIBN (mg) <sup>a</sup>	Solvente/V (mL)
PDOF	1	4,00	0	38,80	Tolueno/1,50
CP1	0,9	3,80	0,20	35,20	
CP2	0,77	3,60	0,40	38,16	
CP3	0,6	3,20	0,80	40,57	
CP4	0,46	2,80	1,20	41,50	
CP5	0,36	2,40	1,60	43,30	
CP6	0,2	1,60	2,40	38,10	
CP7	0,1	0,90	3,10	38,10	
PBzV	0	0	4,00	42,40	

<sup>a</sup>Corresponde a una concentración en la mezcla de reacción aproximadamente 0,04 mM.

#### **3.4.1.b - Aislamiento**

En un erlenmeyer de 100 mL se colocaron 25,0 mL de metanol, se agregó un buzo magnético y se pusieron a enfriar a -18 °C durante 30 min. La mezcla de reacción se transvasó a una ampolla de decantación y se adicionó gota a gota sobre el metanol previamente enfriado, con agitación constante. La ampolla de decantación se lavó con 1,00 mL de tolueno, que también se adicionó sobre el metanol frío. El erlenmeyer conteniendo al copolímero precipitado y los solventes fue colocado a -18 °C durante 24 h.

Luego de ese tiempo, se observó que el copolímero decanta y se pasó el mismo rápidamente con una espátula a un tubo de centrifuga, utilizando el metanol sobrenadante para arrastrar los restos que pudieran quedar en el erlenmeyer. Es importante que la temperatura se mantenga baja ya que la T<sub>g</sub> de este copolímero es baja y rápidamente se tornaba muy pegajoso y difícil de trabajar. Se centrifugó hasta obtener un sobrenadante límpido, se eliminó el mismo y finalmente el sólido resultante se secó hasta peso constante, obteniéndose así el copolímero impuro.

#### **3.4.1.c - Purificación**

El polímero impuro, fue disuelto en tolueno de manera tal de obtener una solución al 10% P/V y se lo colocó en un agitador mecánico durante 24 h. La disolución del copolímero se transvasó a una ampolla de decantación y se adicionó gota a gota sobre un tubo de centrifuga conteniendo metanol previamente enfriado a -18 °C y un buzo para agitación magnética. Posteriormente, se centrifugó hasta obtener un sobrenadante transparente, se eliminó el mismo y finalmente se secó hasta peso constante, obteniéndose así la masa (m) del copolímero

purificado. Para cada muestra sintetizada se calculó la conversión de polimerización utilizando la **ecuación (1)**:

$$\%C = \frac{m \cdot 100}{\sum m_i} \quad (1)$$

Donde m es la masa del copolímero purificado y  $m_i$  se refiere a la masa inicial de los comonómeros utilizados.

### **3.4.2 - Caracterización e identificación de los copolímeros obtenidos**

#### **3.4.2.a - Cromatografía líquida de alta resolución de permeación en gel (HPLC – Modo GPC)**

Los homo y copolímeros obtenidos fueron caracterizados por GPC con el fin de determinar los pesos moleculares promedio en número ( $M_n$ ) y en masa ( $M_w$ ) y la dispersidad ( $\bar{D}$ ) de los mismos. Las concentraciones de las muestras fueron de aproximadamente 4 mg/mL y se utilizó cloroformo como eluyente con un caudal de 0,5 mL/min. El copolímero se detectó de manera dual por absorción en las regiones UV-Vis e IR. Para el primer detector se seleccionó la longitud de onda de 254 nm, correspondiente al máximo de absorción de anillos aromáticos y para el segundo se detectó el carbonilo del grupo éster a  $1700\text{ cm}^{-1}$ . La curva de calibración fue realizada utilizando estándares de poliestireno de distintos pesos moleculares marca Polyscience<sup>28</sup>.

#### **3.4.2.b - Espectroscopia IR con transformada de Fourier (FTIR)**

Los copolímeros obtenidos se caracterizaron mediante FTIR. Los espectros fueron adquiridos en el modo de transmisión en el rango de  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ , con 64 escaneos por experimento y una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Las muestras se disolvieron en cloroformo de manera tal de obtener una solución al 10% P/V y fueron depositadas por goteo y evaporación del solvente sobre ventanas de NaCl.

#### **3.4.2.c - Resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H-NMR}$ )**

La técnica fue empleada para caracterizar los copolímeros sintetizados y determinar su proporción comonomérica. Las muestras enviadas a analizar tenían una masa de 20 mg y se utilizó cloroformo deuterado como solvente y TMS como estándar.



#### **3.4.2.d - Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

La temperatura de transición vítrea de dos muestras seleccionadas fueron determinadas a partir de las curvas de DSC. Para su adquisición, se realizaron dos ciclos de calentamiento y uno de enfriamiento, el primero de 25 °C a 150 °C, y el segundo de enfriamiento desde 150 °C a -70 °C usando una rampa de temperatura de 30 °C/min y un caudal de N<sub>2</sub> de 50 mL/min. El último ciclo de calentamiento desde -70 °C a 150 °C se realizó a una velocidad de 10 °C/min. Los datos presentados corresponden a éste tercer ciclo de calentamiento para ambos copolímeros.

### **3.5 - Desempeño de copolímeros seleccionados como PPD**

#### **3.5.1 - Cromatografía gaseosa (GC) del petróleo crudo y la parafina**

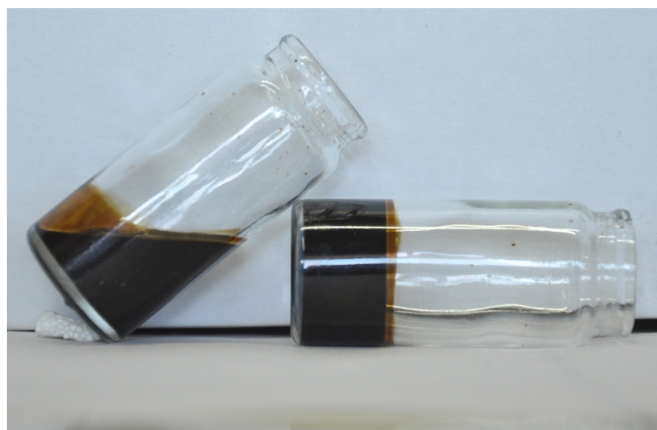
Fue realizada con el fin de caracterizar al petróleo crudo y la parafina a emplear, obteniéndose sus perfiles de cadenas alifáticas luego de compararlos con un patrón de *n*-alcanos de número par de átomos de carbono.

Se utilizó una inyección en modo split 1:1; temperatura del inyector de 300 °C; temperatura del detector de 300 °C; flujo de H<sub>2</sub> de 30 mL/min y aire de 300 mL/min.

#### **3.5.2 - Petróleo parafinado modelo**

En un balón de 150 mL se agregaron 200,80 g de petróleo crudo y 10,14 g de parafina (5% P/P parafina en petróleo). El equipo se completó con un refrigerante y la mezcla se calentó a 60 °C durante 2 h con agitación mecánica (100 rpm). Pasado ese tiempo se dejó enfriar hasta 30 °C y se transvasó a un frasco color caramelo. Por simplicidad, en adelante se referiría a éste petróleo con alto contenido de parafina como PPM.

Resulta evidente que el agregado de parafinas al petróleo crudo modifica las propiedades de fluidez del mismo, ya que el PPM preparado no fluye a temperatura ambiente, como se observa en la **Imagen 1**.



**Imagen 1.** Diferencia visual en el comportamiento de petróleo y petróleo ceroso.

### 3.5.3 - Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Con el fin de determinar la temperatura de fusión de las parafinas presentes en el PPM, se obtuvo su caracterización mediante DSC. Para la adquisición, se realizó sobre la muestra un ciclo de calentamiento de -30 °C a 100 °C, usando una rampa de temperatura de 10 °C/min y un caudal de Ar de 50 mL/min.

### 3.5.4 - Agregado de DOF-co-BzV a PPM

Dos copolímeros seleccionados, de similar composición y diferente peso molecular, fueron agregados al petróleo ceroso. Para esto, en un erlenmeyer de 250 mL se colocó el copolímero y posteriormente se agregó petróleo ceroso. Se adicionó un buzo para agitación magnética, refrigerante y la mezcla se calentó a 65 °C durante 1h. Pasado ese tiempo se observó una disolución total del copolímero en el petróleo. El sistema se dejó enfriar hasta 30 °C y se transvasó a un frasco color caramelo. Las muestras preparadas se detallan en la **Tabla 3**.

**Tabla 3.** Cantidades de copolímero y petróleo empleadas.

	Copolímero			
	CP3		CP5	
PPM (g)	30,27	30,03	29,95	33,38
Masa de copolímero (mg)	33,96	60,14	30,4	65,03
Concentración de copolímero en la muestra (ppm)	1122	2002	1003	1948

### **3.5.5 - Reometría**

Empleada para estudiar la presencia o ausencia de cambios en la viscosidad del petróleo ceroso debido al agregado de los copolímeros seleccionados, a dos temperaturas distintas (15 °C y 25 °C).

## ***4 - Resultados y discusión***

## 4.1 - Síntesis y caracterización de los copolímeros DOF-co-BzV

### 4.1.1 - Copolímeros obtenidos

Los copolímeros propuestos fueron obtenidos mediante un mecanismo de polimerización radical iniciada por descomposición térmica del iniciador AIBN. Se empleó la técnica de polimerización en solución a 60 °C. Se prepararon copolímeros utilizando distintas relaciones de fracciones molares de comonómeros en la mezcla de reacción ( $f_{\text{DOF}}$ ). Así también se sintetizaron los respectivos homopolímeros, obteniéndose los resultados que se detallan en la **Tabla 4**.

**Tabla 4:** Resultados de las distintas copolimerizaciones.

Copolímero	$f_{\text{DOF}}$	m(g)	%C
PDOF	1,00	0,8641	23,91 <sup>B</sup>
CP1	0,90	0,18552	5,1
CP2	0,77	0,08855	4,7
CP3	0,60	0,46508	20,5
CP4	0,46	1,5134	65
CP5	0,36	3,2542	55,5
CP6	0,20	1,3626	48 <sup>Y</sup>
CP7	0,10	1,72881	30,6
PBzV	0,00	1,31144	30,6

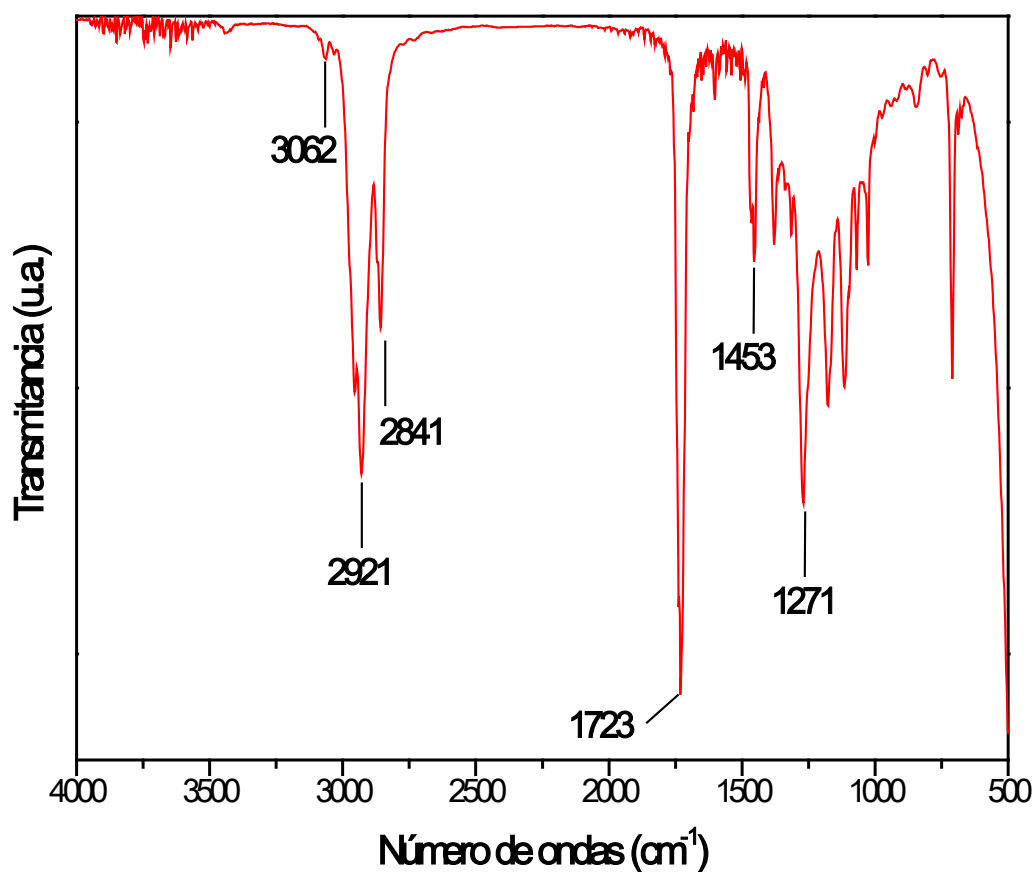
<sup>B</sup> El tiempo de reacción fue de 145,3h.

<sup>Y</sup> Corresponde a fracción soluble.

Puede observarse que el porcentaje de conversión aumenta conforme disminuye la fracción molar en la mezcla de reacción del monómero menos reactivo (DOF). El copolímero 6 presentó una fracción gel insoluble.

#### 4.1.2 - FTIR

La **Figura 3** muestra el espectro FTIR del copolímero CP4 como un ejemplo representativo. Los copolímeros obtenidos presentaron las bandas típicas a  $3062\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-H}$  aromático);  $2921\text{ cm}^{-1}$  y  $2841\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-H}$  alifático);  $1723\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$ );  $1453\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=C}$  aromático) y  $1271\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-OR}$ ), en conformidad con los comonómeros utilizados para su síntesis.



**Figura 3.** Espectro FTIR del copolímero CP4.

#### 4.1.3 - HPLC – Modo GPC

Los resultados de los pesos moleculares y dispersidad calculados en base a los elugramas obtenidos por GPC se presentan en la **Tabla 5**.

**Tabla 5.** Resultados de las distintas copolimerizaciones.

<b>Copolímero</b>	<b>f<sub>DOF</sub></b>	<b>M<sub>w</sub></b>	<b>M<sub>n</sub></b>	<b>Đ = M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></b>
PDOF	1	10.660	2.320	4,59
CP1	0,90	23.430	11.200	2,09
CP2	0,77	50.840	18.170	2,80
CP3	0,60	41.520	18.013	2,31
CP4	0,46	113.500	30.270	3,75
CP5	0,36	192.300	30.420	6,32
CP6	0,20	405.940	47.700	8,51
CP7	0,10	186.400	45.950	4,06
PBzV	0	58.040	23.710	2,45

Los datos muestran que el peso molecular promedio aumenta conforme disminuye la fracción molar de DOF en la mezcla de reacción.

#### 4.1.4 - $^1\text{H}$ -NMR

En la **Figura 4** y la **Figura 5** se muestran, respectivamente, los espectros de  $^1\text{H}$ -NMR de los copolímeros CP3 y CP5, respectivamente. A continuación se presenta la asignación de las señales en cada uno de ellos:

**CP3:** (a) 7,79 ppm; (b) 7,17 ppm; (c) 5,23 ppm; (d) 4,73 ppm; (e) 2,80 ppm; (f) 1,21 ppm; (g) 0,85 ppm.

**CP5:** (a) 7,77 ppm; (b) 7,18 ppm; (c) 5,20 ppm; (d) 4,71 ppm; (e) 2,82 ppm; (f) 1,21 ppm; (g) 0,85 ppm.

#### 4.1.5 - Cálculo de la proporción de cada comonomero en el copolímero.

En base a los espectros  $^1\text{H}$ -RMN, fue posible determinar la proporción de cada monómero en los copolímeros obtenidos. Para esto es necesario utilizar señales inequívocas para cada uno de los comonomeros. En este caso, se utilizaron la señal de los hidrógenos del metilo terminal de DOF (g) y las señales de hidrógenos aromáticos de BzV (a-b).

Empleando la **ecuación (2)** se obtiene la composición de los distintos copolímeros sintetizados:

$$F_{\text{DOF}} = \frac{\text{Int}_{(g)}/n^{\circ}\text{H}_{(g)}}{\text{Int}_{(g)}/n^{\circ}\text{H}_{(g)} + \text{Int}_{(a-b)}/n^{\circ}\text{H}_{(a-b)}} \quad (2)$$

donde  $F_{\text{DOF}}$  es la fracción molar de DOF en el copolímero determinada por  $^1\text{H}$ -RMN,  $\text{Int}(g)$  e  $\text{Int}(a-b)$  corresponden a la integración de las señales g y a-b respectivamente y  $n^{\circ}\text{H}(g)$  y  $n^{\circ}\text{H}(a-b)$  corresponden al número de hidrógenos que generan la señal. Para los espectros seleccionados, se tiene:

$$F_{\text{DOF}} \text{ en CP3} = \frac{2,51/6}{2,51/6 + 1/5} = 0,68$$

$$F_{\text{DOF}} \text{ en CP5} = \frac{1,84/6}{1,84/6 + 1/5} = 0,61$$



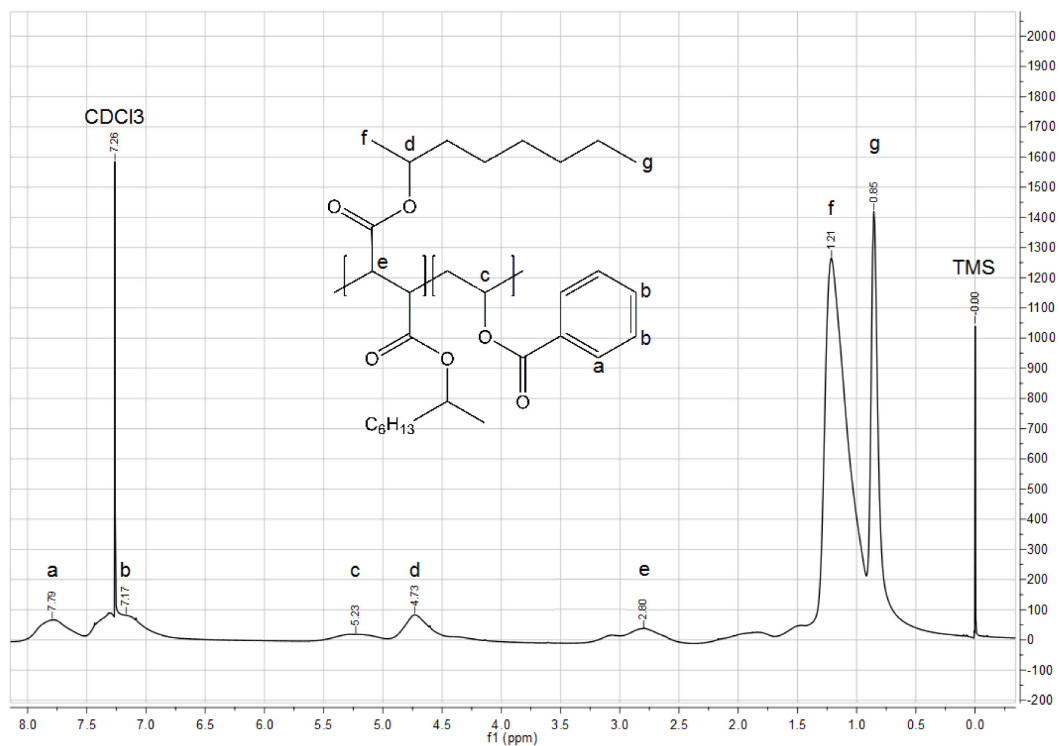


Figura 4. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de CP3.

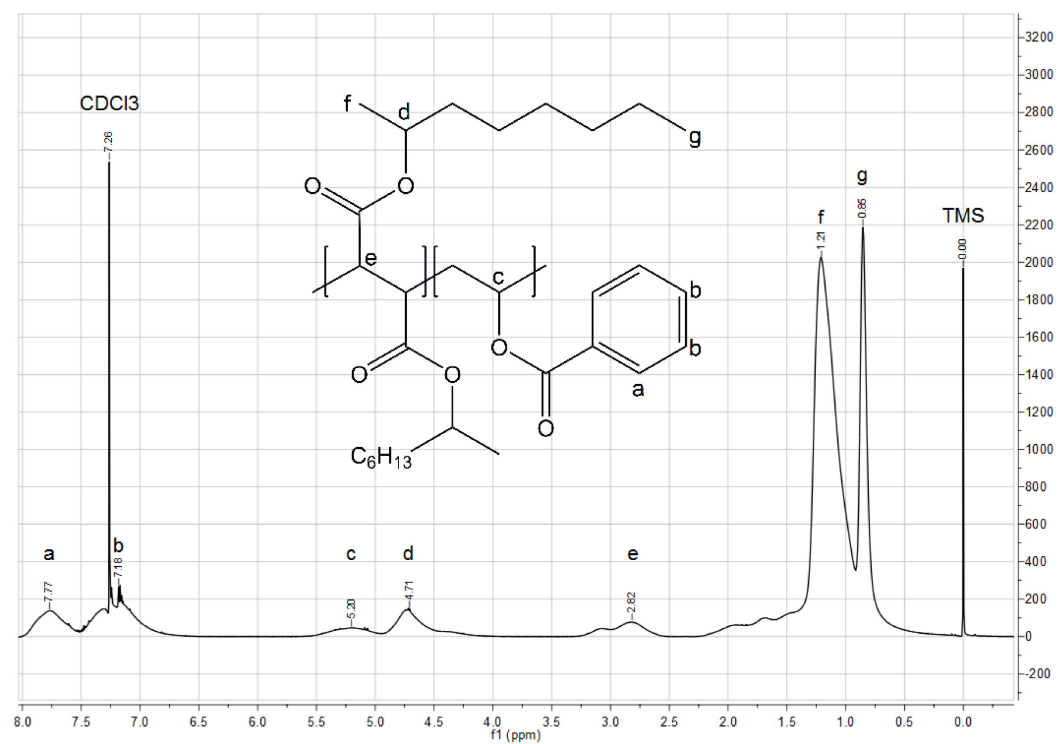


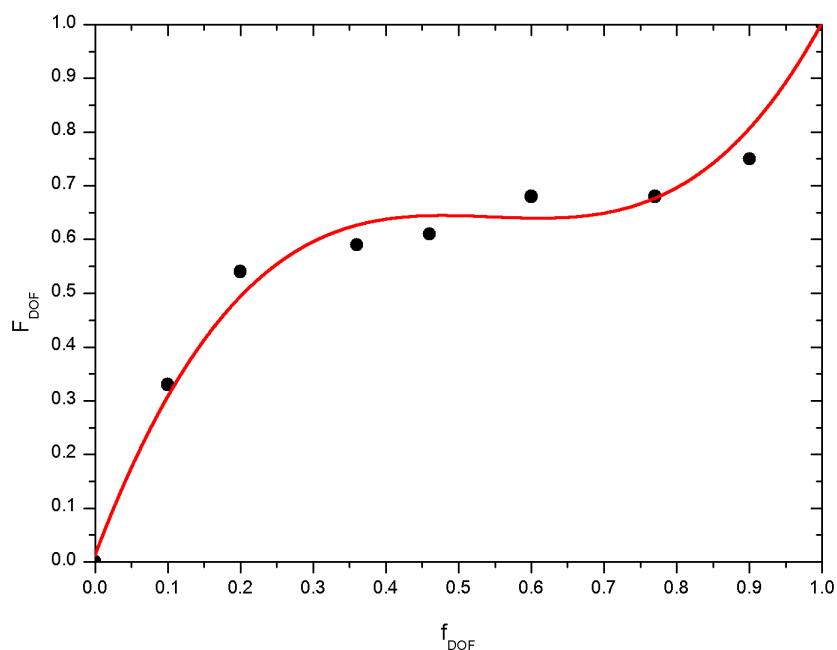
Figura 5. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de CP5.

En la **Tabla 6** se pueden observar los resultados de  $F_{\text{DOF}}$  para los distintos copolímeros sintetizados.

**Tabla 6.** Comparación entre la fracción molar de DOF en el medio de reacción ( $f_{\text{DOF}}$ ) y la fracción molar de DOF en el copolímero obtenida por  $^1\text{H-RMN}$  ( $F_{\text{DOF}}$ ).

Copolímero	$f_{\text{DOF}}$	$F_{\text{DOF}}$	$M_w$ (Da)	$M_n$ (Da)
PDOF	1	1	10.660	2.320
1	0,90	0,75	23.430	11.200
2	0,77	0,68	50.840	18.170
3	0,60	0,68	41.520	18.013
4	0,46	0,59	113.500	30.270
5	0,36	0,61	192.300	30.420
6	0,20	0,54	405.940	47.700
7	0,10	0,33	186.400	45.950
PBzV	0	0	58.040	23.710

La **Figura 6** presenta un gráfico de  $F_{\text{DOF}}$  en función de  $f_{\text{DOF}}$  en base al cual se puede calcular la curva de composición para el sistema DOF-co-BzV. En el mismo, podemos observar que el sistema presenta una curva típica para copolimerizaciones radicalarias.



**Figura 6.** Curva de composición del sistema DOF-co-BzV.

Puede verse que modificando la fracción molar de DOF en el medio de reacción en el rango de 0,2 a 0,8 es posible obtener copolímeros de composiciones similares ( $F_{DOF} \sim 0,64$ ) pero de pesos moleculares promedios muy distintos (véase **Tabla 6**).

#### 4.1.6 - Cálculo de la relación de reactividad de DOF y BzV

Para este cálculo se empleó la **ecuación (3)**, llamada ecuación de copolimerización (o Mayo-Lewis) utilizando el método planteado por Fineman y Ross <sup>29</sup>.

$$F_{DOF} = \frac{r_{DOF} \cdot f_{DOF}^2 + f_{DOF} \cdot f_{BzV}}{r_{DOF} \cdot f_{DOF}^2 + 2 \cdot f_{DOF} \cdot f_{BzV} + r_{BzV} \cdot f_{BzV}^2} \quad (3)$$

donde  $r_{DOF}$  y  $r_{BzV}$  se denominan parámetros de reactividad de los monómeros DOF y BzV,  $f_{DOF}$  y  $f_{BzV}$  son las fracciones molares de DOF y BzV en el medio de reacción y  $F_{DOF}$  la fracción molar de DOF en el copolímero obtenida por  $^1H$ -RMN.

El método Fineman-Ross consiste en reordenar la ecuación de copolimerización para obtener una forma lineal, como se observa en la **ecuación (4)**:

$$\frac{f_{DOF} \cdot (1 - 2F_{DOF})}{(1 - f_{DOF}) \cdot F_{DOF}} = r_{BzV} + \frac{f_{DOF}^2 \cdot (F_{DOF} - 1)}{(1 - f_{DOF})^2 \cdot F_{DOF}} \cdot r_{DOF} \quad (4)$$

Esta ecuación corresponde a una recta de pendiente  $r_{DOF}$  y ordenada al origen  $r_{BzV}$  con

$$x = \frac{f_{DOF}^2 \cdot (F_{DOF} - 1)}{(1 - f_{DOF})^2 \cdot F_{DOF}} \quad y = \frac{f_{DOF} \cdot (1 - 2F_{DOF})}{(1 - f_{DOF}) \cdot F_{DOF}}$$

por lo que utilizando distintos pares  $(-x, y)$  y una regresión lineal podemos obtener el producto  $r_{DOF} \cdot r_{BzV}$ . Los valores de  $x$  e  $y$  obtenidos se presentan en la **Tabla 7**.

Las copolimerizaciones pueden clasificarse en tres tipos, basándose en el producto de los coeficientes de reactividad Pueden ser próximos a la unidad ( $r_1 \cdot r_2 \sim 1$ ) dando una copolimerización ideal, menor que la unidad ( $r_1 \cdot r_2 < 1$ ) dando una copolimerización alternante o mayor que la unidad ( $r_1 \cdot r_2 > 1$ ) dando una copolimerización en bloque <sup>30</sup>.

**Tabla 7.** Calculo de x e y.

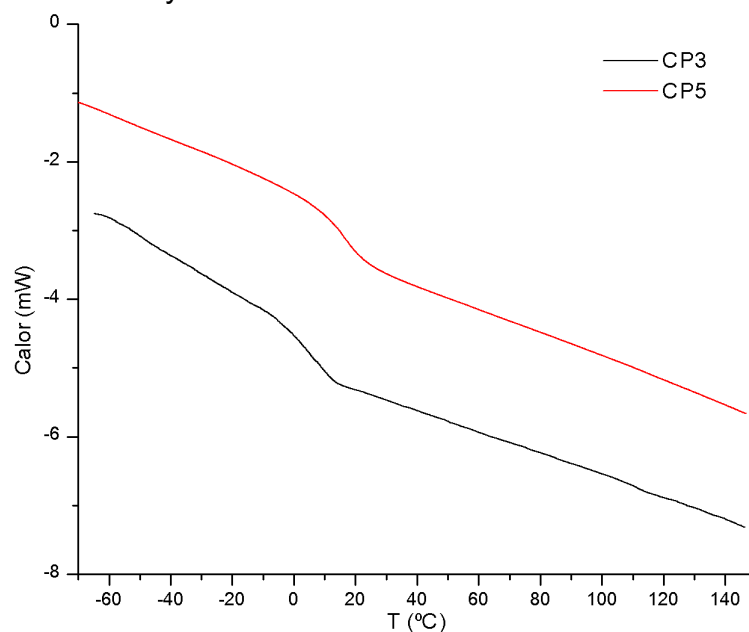
$f_{DOF}$	$F_{DOF}$	-x	y
0,9	0,75	54,00	-6,00
0,77	0,68	5,93	-1,77
0,6	0,68	1,19	-0,79
0,46	0,59	0,22	-0,26
0,36	0,61	0,11	-0,20
0,2	0,54	0,01	-0,04
0,1	0,33	-0,01	0,11

En base a los valores de la **Tabla 7**, se obtuvieron los coeficientes de reactividad de los monómeros  $r_{DOF} = 0,106$  y  $r_{BzV} = 0,344$ . De estos valores se obtiene que el comonomero mas reactivo es el BzV, resultando concordante con el aumento observado en la conversión al disminuir  $f_{DOF}$ . Así, el producto  $r_{DOF} \cdot r_{BzV} = 0,036$  indica que el sistema estudiado presenta una alta tendencia hacia la copolimerización alternante, debido a la preferencia de cada macroradical hacia el otro comonomero. Este tipo de comportamiento ha sido previamente observado en sistemas similares <sup>31</sup>

<sup>32</sup> <sup>33</sup>

#### 4.1.7 - DSC

Al realizar una calorimetría diferencial de barrido en copolímeros, podemos obtener su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del punto de inflexión de la curva. En la **Figura 7** se presentan las curvas de DSC para los copolímeros CP3 y CP5.



**Figura 7.** DSC de los copolímeros CP3 y CP5.

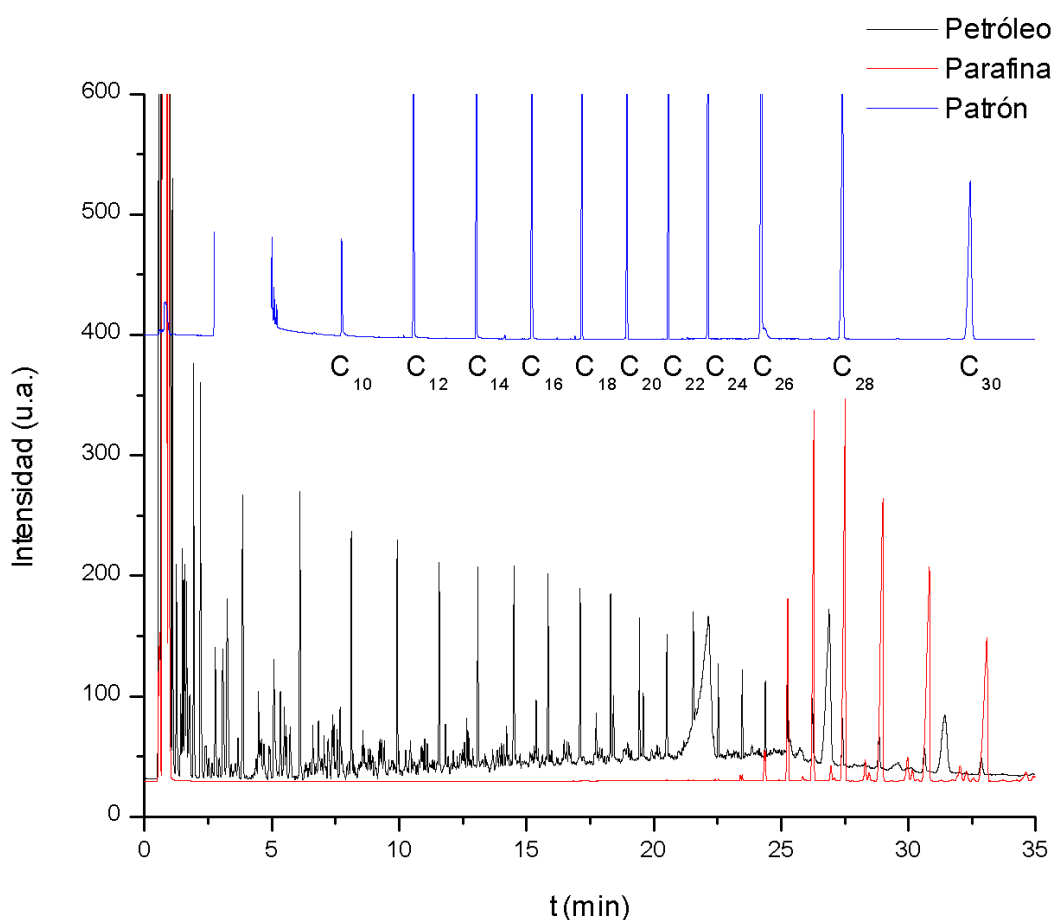
Se obtuvo una  $T_g$  para CP3 de 5 °C y de 17,7 °C para CP5

## 4.2 - Desempeño de copolímeros seleccionados como PPD

### 4.2.1 - Caracterización del PPM

#### 4.2.1.a – GC

En la **Figura 8** se presentan los perfiles cromatográficos de la muestra de petróleo crudo y de la parafina empleados para la preparación del PPM, en comparación con un patrón de *n*-alcanos lineales de número par de átomos de carbono entre C<sub>10</sub> y C<sub>30</sub>.



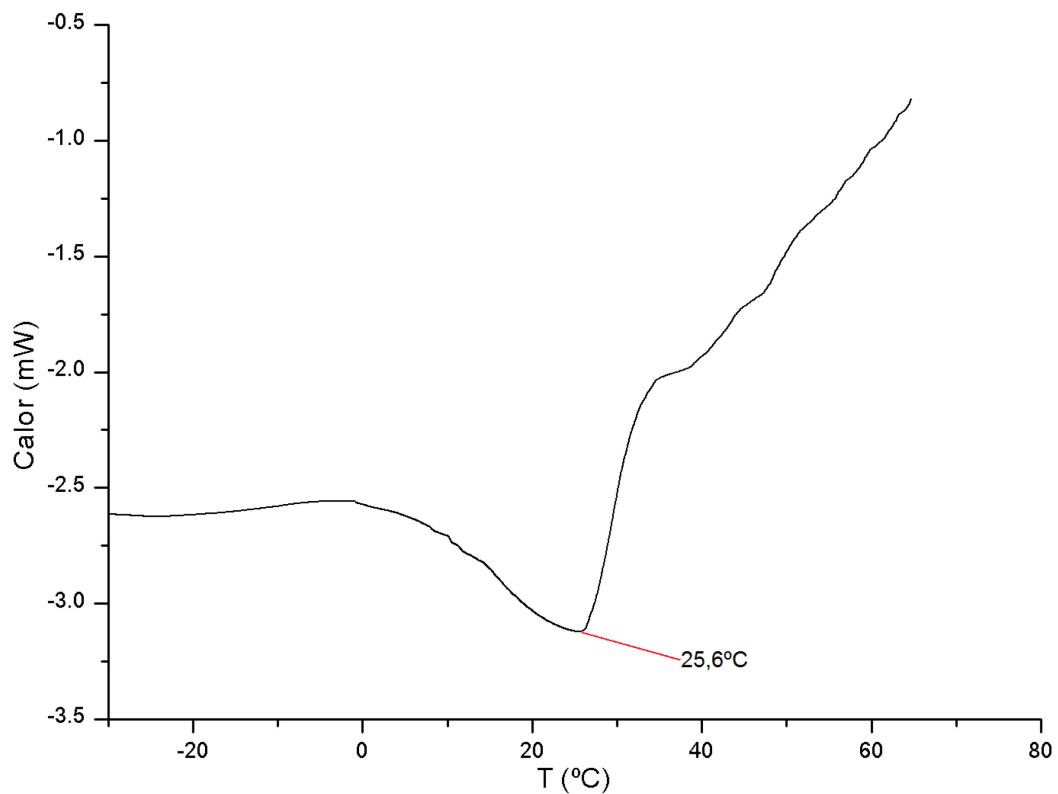
**Figura 8.** Perfiles de cadenas alifáticas de patrón, petróleo y parafina, obtenidos por GC.

El petróleo disponible presentó en su composición una mayor proporción de cadenas alifáticas de longitudes por debajo de los 26 carbonos, por lo que su proporción de ceras era relativamente baja, considerando que el rango de las ceras normalmente encontradas en petróleos cerosos es de 20 a 36 carbonos.

Por otra parte, la parafina presentó su mayoría de cadenas en el rango de 26 a 30 carbonos, resultando adecuada para modificar el petróleo y obtener un petróleo parafinado modelo <sup>34</sup>.

#### 4.2.1.b - DSC

En la **Figura 9** se presenta la curva de DSC obtenida para el PPM preparado en este trabajo. En la misma, se pudo observar un pico endotérmico a 25,6 °C que se atribuye a la temperatura de fusión de las ceras presentes en el petróleo. Si realizáramos un experimento de enfriamiento, a temperaturas cercanas a este valor esta fracción del petróleo cristalizaría, por lo que se decidió utilizar esta temperatura y una inferior para los posteriores ensayos reológicos.

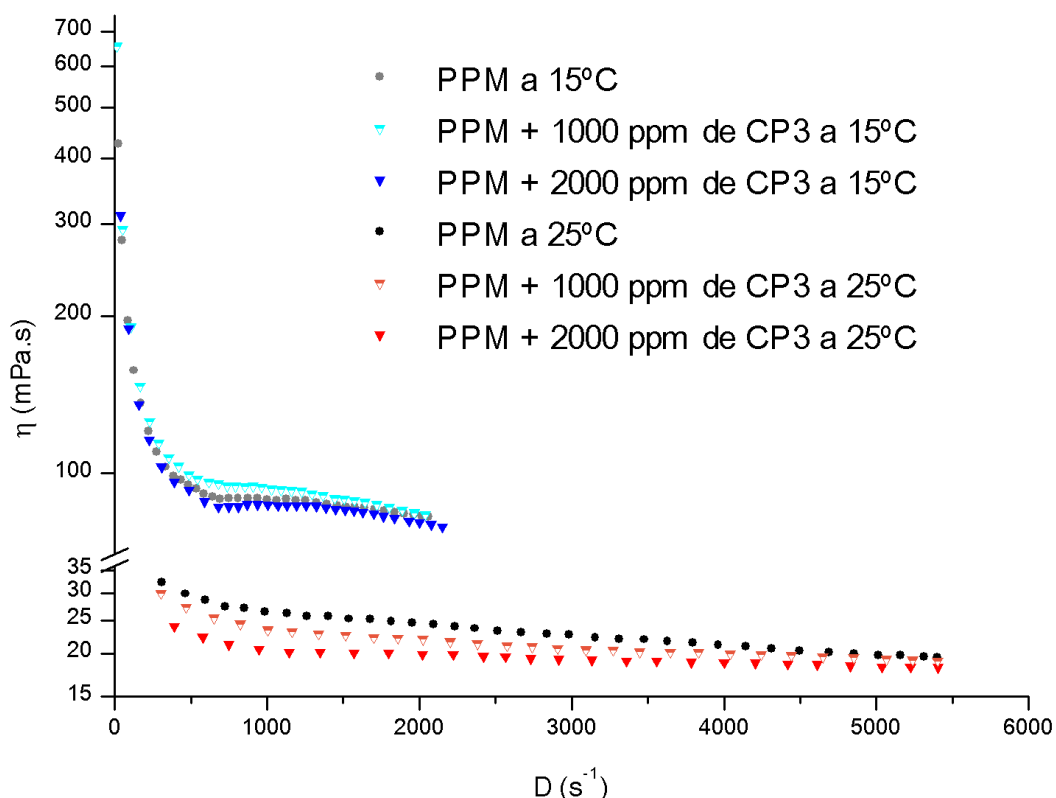


**Figura 9.** Curva de DSC del PPM.

## 4.2.2 - Reometría

### 4.2.2.a - Efecto de la temperatura en la viscosidad

En la **Figura 10** se presenta la curva de viscosidad ( $\eta$ ) en función de la velocidad de deformación ( $D$ ) para la muestra de PPM con diferente contenido de CP3 a diferentes temperaturas.



**Figura 10.** Curva de viscosidad ( $\eta$ ) frente a velocidad de deformación ( $D$ ) para el PPM y con el agregado de 1000 ppm y 2000 ppm de CP3.

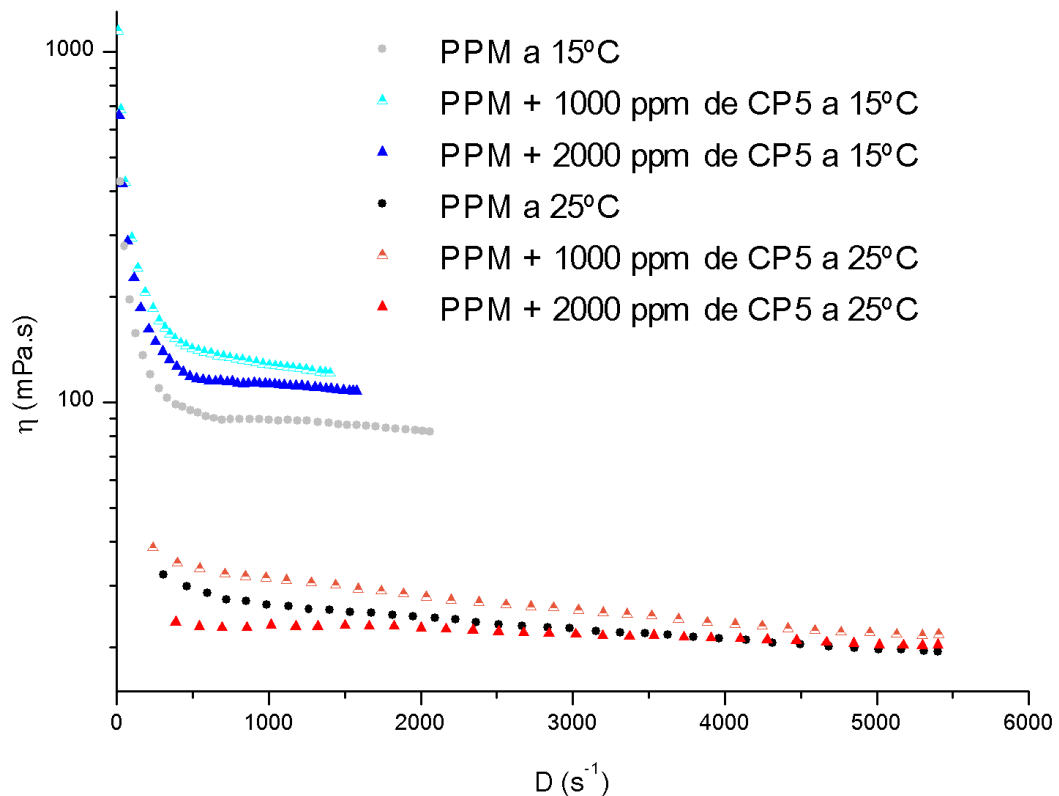
Con una disminución de la temperatura se observa un aumento de la viscosidad tanto para el petróleo ceroso puro como para el petróleo ceroso tratado con CP3 y un cambio en el comportamiento reológico de cuasinewtoniano a pseudoplástico.

A 15 °C, el petróleo tratado con 1000 ppm de CP3 presenta la mayor viscosidad.

A 25 °C la viscosidad mayor corresponde a el petróleo ceroso puro y ambos agregados de CP3 producen una disminución de la misma, siendo el efecto máximo para el agregado de 2000 ppm.

En la **Figura 11** se presenta la curva de viscosidad en función de la velocidad de deformación para la muestra de PPM con diferente contenido de CP5 a diferentes temperaturas.





**Figura 11.** Curva de viscosidad ( $\eta$ ) frente a velocidad de deformación ( $D$ ) para el PPM y con el agregado de 1000 ppm y 2000 ppm de CP5.

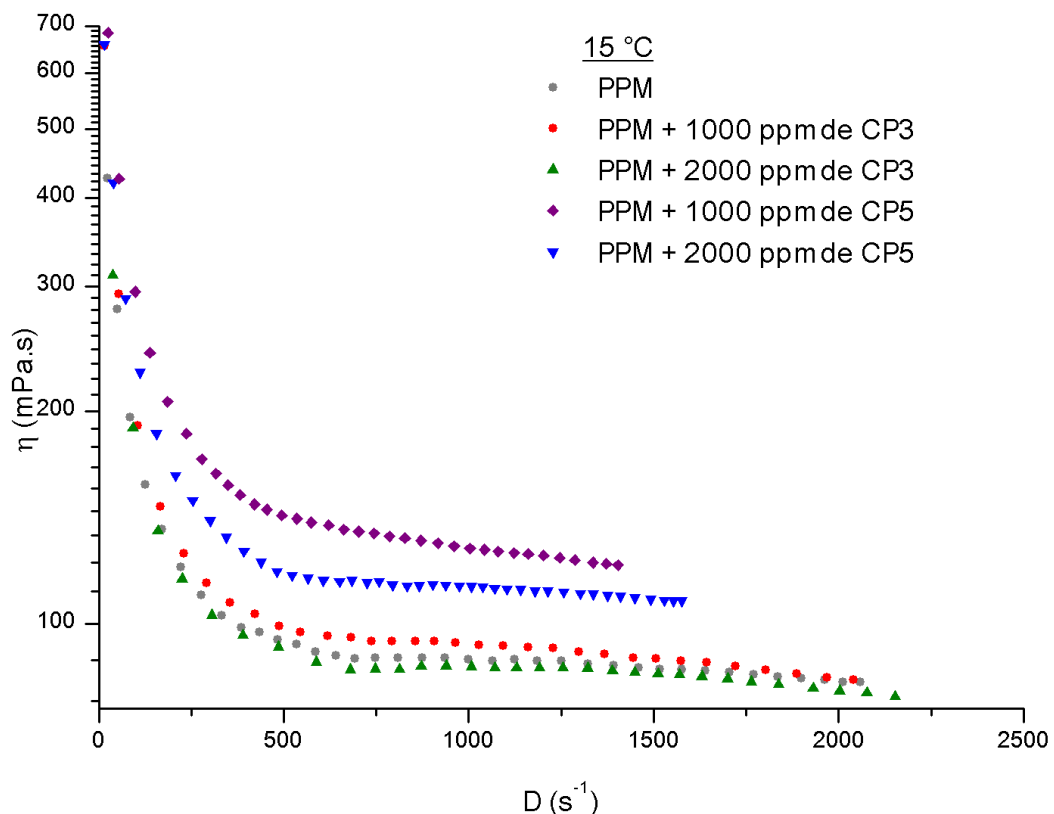
A 15°C ambos agregados de CP5 producen un aumento en la viscosidad respecto al petróleo ceroso puro.

A 25 °C el agregado de 1000 ppm de CP5 produce un aumento mientras que el agregado de 2000 ppm produce una ligera disminución de la viscosidad a bajos valores de  $D$  y conforme ésta aumenta el efecto disminuye rápidamente hasta alcanzar e incluso superar la viscosidad del petróleo ceroso crudo.

Nuevamente se presenta el cambio en el comportamiento reológico de cuasineutónico a pseudoplástico con la disminución de la temperatura.

#### 4.2.2.b - Efecto del peso molecular del copolímero sobre la viscosidad

En la **Figura 12** y la **Figura 13** se muestran las curvas de viscosidad ( $\eta$ ) en función de la velocidad de deformación ( $D$ ) para las muestras de PPM con diferentes contenidos de CP3 y CP5 a 15 °C y 25°C, respectivamente.

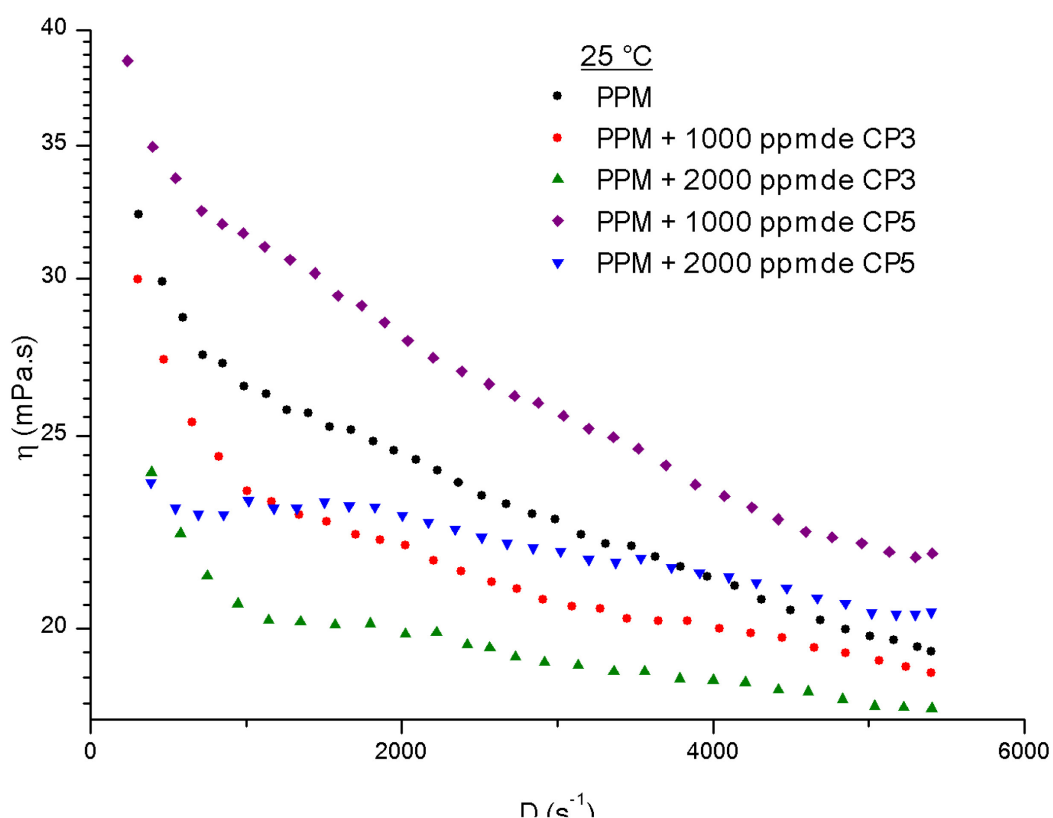


**Figura 12.** Curva de viscosidad ( $\eta$ ) frente a velocidad de deformación ( $D$ ), determinada a 15 °C, para el PPM y los distintos agregados de CP3 y CP5.

Puede observarse que el agregado de las distintas concentraciones de CP5 produce un aumento de la viscosidad notorio.

El agregado de CP3 tiene un efecto mixto débil, ya que en 1000 ppm produce un pequeño aumento de la viscosidad mientras que en 2000 ppm la disminuye, siendo esto coherente con que la disminución de viscosidad es proporcional a la concentración de PPD.

Con estos resultados podría sugerirse que, a 15 °C, el aumento del peso molecular del copolímero impacta negativamente sobre su desempeño como depresor del punto de flujo.



**Figura 13.** Curva de viscosidad ( $\eta$ ) frente a velocidad de deformación ( $D$ ), determinada a 25 °C, para el PPM y los distintos agregados de CP3 y CP5.

En el caso del comportamiento observado a 25 °C, el agregado de CP3 produce un descenso en la viscosidad, que aumenta con la concentración del aditivo.

El agregado de CP5 presenta un efecto mixto ya que el agregado de 1000 ppm aumenta la viscosidad mientras que el de 2000 ppm la disminuye hasta una velocidad de deformación cercana a 4000 s<sup>-1</sup>, donde se iguala a la del petróleo ceroso puro para luego superarla.

A 25 °C el agregado de CP5 nuevamente presentó un aumento de la viscosidad respecto a CP3, por lo que el peso molecular sigue impactando negativamente en el desempeño del copolímero como PPD.

## ***5 - Conclusiones***

Fue posible obtener y caracterizar adecuadamente copolímeros de fumarato de di(2-octilo) y benzoato de vinilo que poseen un amplio rango de pesos moleculares entre  $2 \cdot 10^4$  -  $19 \cdot 10^4$  Da.

La caracterización espectroscópica confirmó la estructura de los copolímeros obtenidos, indicando además que su composición molar en DOF es de aproximadamente 0,64 cuando se parte de mezclas de reacción con una composición molar de DOF entre 0,2-0,9.

Así, se pudieron preparar una serie de copolímeros de composiciones similares pero de diferente peso molecular.

Del valor del producto de las relaciones de reactividad se concluye que el sistema estudiado exhibe un comportamiento de copolimerización radical aleatorio pero con alta tendencia a la alternación.

Se evaluó el desempeño de dos copolímeros seleccionados para actuar como PPD, concluyéndose que el CP3 (el copolímero de menor peso molecular) presenta una capacidad prometedora para reducir la viscosidad del petróleo parafinado modelo tanto a 15°C como a 25°C, siendo esto un resultado deseado para un buen PPD.

Por el contrario, el agregado de CP5 produjo aumentos en la viscosidad a ambas temperaturas y su empleo como PPD no parece ser viable.

## **6 - *Referencias***

- 1 Riazi, M. R., *Characterization and properties of petroleum fractions*, ASTM International, W. Conshohocken, PA, 2005.
- 2 M. D. Robustillo, B. Coto, C. Martos and J. J. Espada, *Energy Fuels*, 2012, **26**, 6352–6357.
- 3 Mortier, R. M and Orszulik, S. T., *Chemistry and Technology of Lubricants*, Springer US, Boston, MA, 1992.
- 4 Svendsen, John A., *AIChE J.*, 1993, **39**, 1377–1388.
- 5 Riazi, M.R. and Daubert, T.E., *Hydrocarb. Process U. S.*
- 6 Speight, J. G, *The chemistry and technology of petroleum*, Marcel Dekker, New York, 1999.
- 7 S. Deshmukh and D. Bharambe, *J. Dispers. Sci. Technol.*, 2011, **32**, 291–297.
- 8 I. M. El-Gamal, F. M. Ghuiba, M. H. El-Batanoney and S. Gobieli, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, **52**, 9–19.
- 9 C. A. Bilderback and L. A. McDougall, *J. Pet. Technol.*, 1969, **21**, 1151–1156.
- 10 Winkler, J. Holder, G.A., *J. Inst. Pet.*, 1965, **51**, 228– 252.
- 11 P. Ghosh and M. Das, *J. Pet. Sci. Eng.*, 2014, **119**, 79–84.
- 12 A. Rossi, J. E. Chandler and R. Barbour, *Polymers and additive compositions*, Google Patents, 1998.
- 13 A. L. C. Machado and E. F. Lucas, *Pet. Sci. Technol.*, 2001, **19**, 197–204.
- 14 A. M. Al-Sabagh, M. R. Noor El-Din, R. E. Morsi and M. Z. Elsabee, *J. Pet. Sci. Eng.*, 2009, **65**, 139–146.
- 15 A. Borthakur, D. Chanda, S. R. Dutta Choudhury, K. V. Rao and B. Subrahmanyam, *Energy Fuels*, 1996, **10**, 844–848.
- 16 T. G. Oberti, J. L. Alessandrini and M. Susana Cortizo, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2012, **109**, 1525–1531.
- 17 T. G. Oberti, M. S. Cortizo and J. L. Alessandrini, *J. Macromol. Sci. Part A*, 2010, **47**, 725–731.
- 18 M. Pasqualone, T. G. Oberti, H. A. Andreetta and M. S. Cortizo, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 2013, **24**, 1683–1692.
- 19 Denis, J., *Lubr. Sci.*, 1989, **1**, 103–129.
- 20 U.S. Energy Information Administration, *Production of Crude Oil including Lease Condensate*, U.S. Energy Information Administration, 2016.
- 21 I.A.P.G., *Reservas comprobadas de petroleo*, 2016.
- 22 Lu, X. and Redelius, P., *Energy Fuels*, 2006, **20**, 653–660.
- 23 Musser, B. J. and P. K. Kilpatrick, P. K., *Energy Fuels*, 1998, **12**, 715–725.
- 24 Oil & Gas Journal, *Oil Gas J.*, 2014, 113.
- 25 W. L. F. Armarego and C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, Elsevier/Butterworth-Heinemann, Amsterdam : London, 7th ed., 2013.
- 26 M. Cortizo, M. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, **103**, 3785–3791.
- 27 Tesis doctoral Lic. M. Pasqualone, 2016. Puede accederse a la misma en [goo.gl/JxuMo5](http://goo.gl/JxuMo5).

- 28 Cortizo, M. S., Andreetta, H. A. and Figini, R. V., *J. High Resolut. Chromatogr.*, 1989, **12**, 372–374.
- 29 M. Fineman and S. D. Ross, *J. Polym. Sci.*, 1950, **5**, 259–262.
- 30 G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 4th edn., 2004.
- 31 H. Teng, W. Liu, Y. Koike and Y. Okamoto, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 2011, **49**, 2834–2838.
- 32 T. Otsu, A. Matsumoto, K. Shiraishi, N. Amaya and Y. Koinuma, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 1992, **30**, 1559–1565.
- 33 J. Tanaka and A. Yamada, *J. Macromol. Sci. Part - Chem.*, 1983, **19**, 453–471.
- 34 M. Rehan, A.-S. Nizami, O. Taylan, B. O. Al-Sasi and A. Demirbas, *Pet. Sci. Technol.*, 2016, **34**, 799–804.